



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 19/00, C08G 18/02</p> | <p>A1</p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/44072</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Oktober 1998 (08.10.98)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01939</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1998 (02.04.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 08/834,745 3. April 1997 (03.04.97) US</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KELLER, Harald [DE/DE]; Dammstückerweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). MAXEIN, Georg [DE/DE]; Mainzer Strasse 46, D-56566 Neuwied (DE). NOVAK, Bruce, M. [US/US]; 495 Old Farm Road, Amherst, MA 01002 (US). ZENTEL, Rudolf [DE/DE]; Rossbergstrasse 31, D-55283 Nierstein (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach u. Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |
| <p>(54) Title: CHOLESTERIC COPOLYISOCYANATES</p> <p>(54) Bezeichnung: CHOLESTERISCHE COPOLYISOCYANATE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to cholesteric copolyisocyanates with repetitive units of formulae: a), b) and optionally, c), wherein R¹ represents a chiral aliphatic or aromatic radical, R² represents a cross-linkable radical and R³ represents an achiral radical. The invention also relates to polymers obtained by cross-linking the inventive copolyisocyanates with a polymerizable solvent, and to pigments containing the inventive polymers.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft cholesterische Copolyisocyanate mit sich wiederholenden Einheiten der Formeln a), b) und gegebenenfalls der Formel c), worin R¹ für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, R² für einen vernetzbaren Rest steht und R³ für einen achiralen Rest steht. Weitere Gegenstände der Erfindung sind Polymerisate, erhältlich durch Vernetzen der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate mit einem polymerisierbaren Lösungsmittel, sowie Pigmente, die die erfindungsgemäßen Polymerisate enthalten.</p> | | |
| <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \right)$ (a) </div> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 20px;"> $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} \\ \\ \text{R}^2 \end{array} \right)$ (b) </div> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 20px;"> $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \right)$ (c) </div> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|-------------------------------------------------|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Cholesterische Copolyisocyanate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft cholesterische Copolyisocyanate.

- Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen
- 10 unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet
- 15 sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige
- 20 Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterol-
- 25 rolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

- Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkular-
- 30 dichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisierten Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. Entspricht die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Grandjean-Textur. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich
- 35 erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten
- 40 Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

- Bekanntermaßen weisen Polyisocyanate in konzentrierten Lösungen
- 45 flüssigkristalline Eigenschaften (lyotrope Flüssigkristalle) auf. Grundvoraussetzung für ihre flüssigkristallinen Eigenschaften ist

2

das steife Polymerrückgrat in Verbindung mit flexiblen Seitenketten, wobei ersteres die Stäbchenform des Moleküls bestimmt.

Die flexiblen Seitenketten erhöhen die Löslichkeit des Polymers 5 bis hin zu den relativ hohen kritischen Konzentrationen (ca. 30 bis 60 Gew.-%), die für die Ausbildung einer lyotropen, flüssig-kristallinen Phase erforderlich sind.

Bei den bekannten Homopolyisocyanaten ist der einsetzbare Ketten- 10 längenbereich für n-Alkylsubstituenten eng begrenzt, da zu kurze Substituenten nur unzureichend Löslichkeit vermitteln ($< C_4$) und zu lange Substituenten zur Seitenkettenkristallisation führen können ($> C_{12}$).

15 Polymerisiert man statt achiraler Isocyanate chirale, so wird aus der nematischen eine cholesterische Phase. Cholesterische Polyisocyanate weisen vorteilhafterweise sehr hohe optische Drehwerte auf, auch bei relativ geringem Einbauverhältnis an chiralem Monomer.

20

Sato, T. et al. beschreiben in *Macromolecules*, 26 (1993), S. 4551 - 4559 das cholesterische Homopoly((R)-2,6-dimethylheptylisocyanat) sowie das nematische Poly(n-hexylisocyanat), das mit einer chiralen Verbindung dotiert wird, um einen cholesterischen Effekt

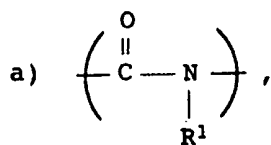
25 zu erzielen.

Ein wesentliches Problem in der Anwendung cholesterischer Polyisocyanate besteht darin, die cholesterische Phase zu fixieren.

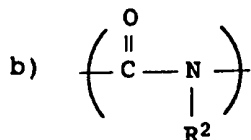
30 Kozakiewicz, J.J. beschreibt in *Polymer Pigments*, 26/1 (1985), S. 114 - 115, dass der Versuch, die lyotrope cholesterische Phase von Poly(hexylisocyanaten) in Styrol als Lösungsmittel durch Polymerisation des Styrol zu fixieren, lediglich in sehr kleinem Maßstab gelingt. Bei größeren Ansätzen kommt es im Verlauf der 35 Polymerisation jedesmal zu Entmischungen der beiden Polymere Polystyrol und Polyisocyanat.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, cholesterische Polyisocyanate bereitzustellen, deren cholesterische Phase dauerhaft 40 fixierbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cholesterische Copolyisocyanate mit sich wiederholenden Einheiten der Formeln:

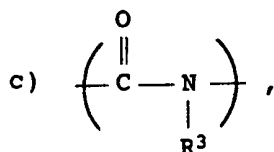


5



10

und gegebenenfalls der Formel



15

20 worin

R¹ für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

25 R² für einen vernetzbaren Rest steht und

R³ für einen achiralen Rest steht.

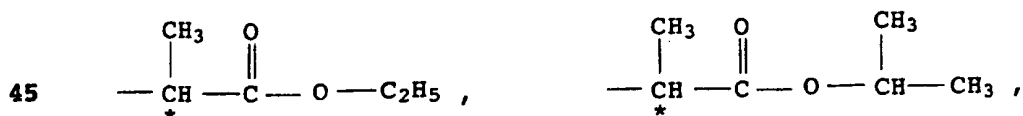
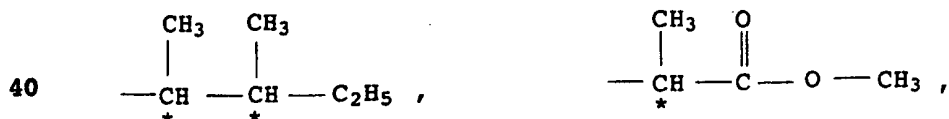
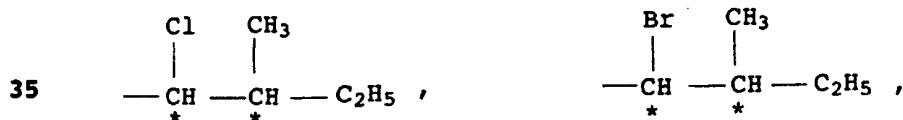
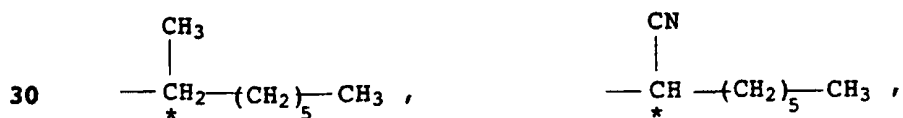
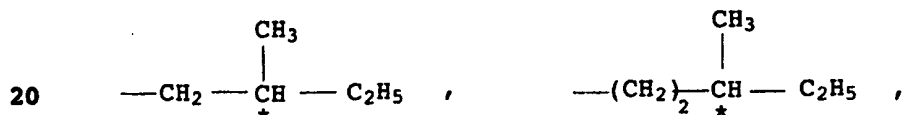
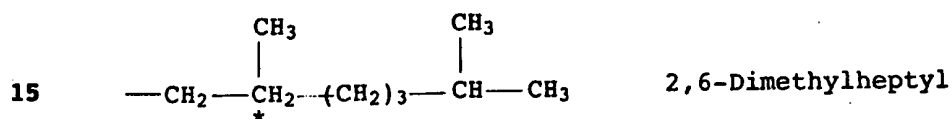
Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in
30 Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes und unverzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₃-C₁₂-, besonders bevorzugt C₄-C₁₀-, insbesondere C₆-C₁₀-Alkyl zu verstehen.

Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder
35 unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C₃-C₉-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen oder C₃-C₉-Dialkylketonen. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R¹ kann 1, 2
40 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di-C₁-C₄-alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C₁-C₄-Alkylthiogruppen.

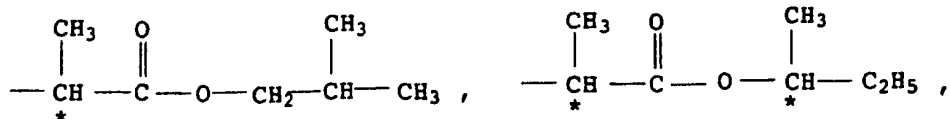
Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten
45 von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen, C₃-C₉-Dialkylketonen und epoxidierten C₃-C₉-Epoxyalkylresten, wobei R¹ durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden

und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF₃. Bevorzugte Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder CF₃ und für C₃-C₉-Dialkylketone unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

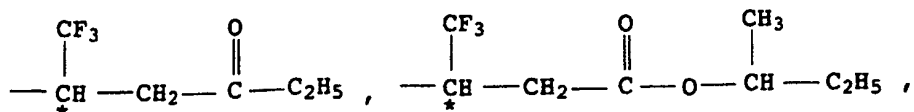
Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R¹ eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, 10 O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R¹, die ausgewählt sind unter



5



5



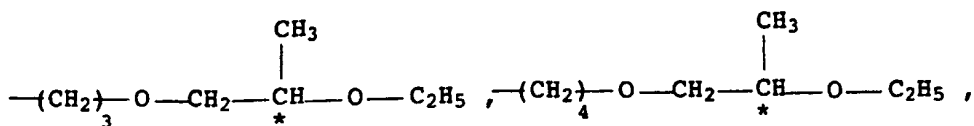
10



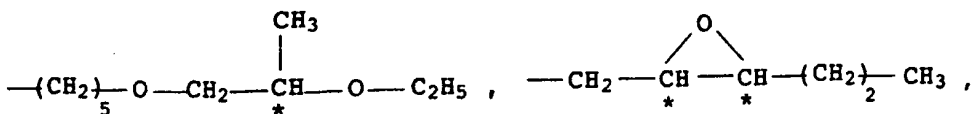
15



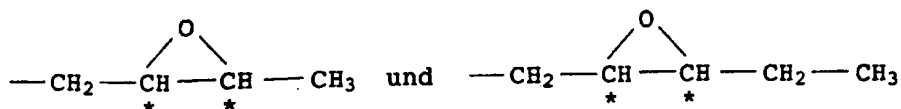
20



25



30



35

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente a) der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

40 Der Rest R² der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate ist vorzugsweise ausgewählt unter C₃-C₁₁-Alkenylresten, C₄-C₁₁-Vinyletherresten (= Vinyl-C₂-C₉-Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₁-Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren mit C₂-C₆-Alkanolen, wobei die Bindung an

45 das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexy-

6

lacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

- 5 Der Rest R^3 besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R^1 . Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

- Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R^3 eine Länge
10 von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente c) der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Hexylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

- 15 Die Komponenten a), b) und c) sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis a:b:c von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

- 20 Die Einheiten (a), (b) und (c) können in den erfindungsgemäßen Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

- Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Copolyisocyanate durch
25 Polymerisation der Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) mit einem geeigneten Katalysator, vorzugsweise einem Katalysator der Formel $CpTiCl_2OCH_2CF_3$, $CpTiCl_2CH_3$ oder insbesondere $CpTiCl_2N(CH_3)_2$ erhältlich, wobei Cp für η^5 -Cyclopentadienyl steht.

- 30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate kann in üblichen Apparaturen, beispielsweise in einem für UV-Licht undurchlässigen Rührbehälter erfolgen. Vorzugsweise legt man eine Komponente a), b) und gegebenenfalls c) unter H_2O -Ausschluss vor und vermischt diese. Dann wird der Katalysator zugegeben.

- 35 Die Reaktionszeit kann in einem weiten Bereich variieren. Im allgemeinen beträgt sie 1 Stunde bis 5 Tage, insbesondere 10 Stunden bis 3 Tage, je nach angestrebtem Molekulargewicht des Polymeren.

- 40 In der Regel wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt; sie kann jedoch auch bei verringerter oder erhöhter Temperatur durchgeführt werden, beispielsweise im Bereich von 10 bis 50 °C, wobei die Temperatur auch stufenweise variiert werden kann.

Das Endprodukt der Reaktion lässt sich in üblicher Weise, beispielsweise durch mehrmaliges Umfällen mit Methanol/Chloroform gewinnen.

- 5 Vorteilhafterweise ermöglicht die lebende Polymerisation mit Titan-Katalysatoren ein genaues Einstellen des gewünschten Molekulargewichtes bei äußerst geringer Uneinheitlichkeit. Dies verbessert die Qualität des Farbeindrucks der lyotropen, cholesterischen Phase erheblich. Die erfindungsgemäßen Copolyisocyanate
10 sind bis etwa 180 °C temperaturbeständig, und somit für eine Anwendung im Lack- und Farbenbereich geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polymerisate, die dadurch erhältlich sind, daß man

15

- i) erfindungsgemäße Copolyisocyanate in einem polymerisierbaren Lösungsmittel löst, und

- ii) Copolyisocyanate und Lösungsmittel miteinander vernetzt.

20

Bevorzugte polymerisierbare Lösungsmittel sind

- Ester α,β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C₁-C₁₂-Alkanolen,
25 C₂-C₁₂-Alkandiolen oder deren C₁-C₆-Alkylether und Phenylether, beispielsweise die oben im Zusammenhang mit R² genannten Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
30
- Vinyl-C₁-C₁₂-alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyl-octylether;
- Vinylester von C₁-C₁₂-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-laurat;
35
- C₃-C₉-Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
40
- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie
45 Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Lösungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxy-ethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Lösungsmittel ist Styrol. Die Menge an einpolymerisiertem Lösungsmittel beeinflusst die Ganghöhe der cholesterischen Helix und somit die Farbwirkung der erfindungsgemäßen Polymerisate. Vorzugsweise versetzt man die Copolyisocyanate mit einem polymerisierbaren Lösungsmittel im Gewichtsverhältnis von etwa 0,8 : 1 bis 1,4 : 1, insbesondere etwa 1 : 1 bis 1,2 : 1. Im allgemeinen bildet sich innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur aus Polymer und Lösungsmittel eine lyotrope, cholesterische Lösung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt durch thermisches oder vorzugsweise photochemisches Vernetzen der lyotropen, cholesterischen Lösung. Die Vernetzung kann auch durch Elektronenstrahlen erfolgen.

Als Photoinitiatoren für die photochemische Vernetzung kommen alle handelsüblichen Photoinitiatoren in Betracht, wie Isobutylbenzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethyl-amino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-diethoxyacetophenon, 4-benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethyl-amino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl) (η^6 -isopropylphenyl)-Eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacyrlat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Gegebenenfalls können der zu vernetzenden Lösung auch noch weitere Additive beigemischt werden. Als solche kommen beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, insbesondere Schwarzpigmente, polymere Bindemittel sowie Verlaufshilfsmittel in Betracht.

Die Konzentration der Additive hängt von der Art des Zusatzes ab und bewegt sich in den technisch üblicherweise verwendeten Konzentrationsbereichen.

- 5 Vorteilhafterweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polymerisaten um Netzwerke, d. h. die beiden Polymere (Copolyisocyanat und Polystyrol) sind durch kovalente Bindungen miteinander vernetzt. Dadurch ist ein Entmischen der beiden Polymere, auch über längere Zeiträume hinweg, nicht möglich.
- 10 Günstig ist ferner, dass die Temperaturabhängigkeit der cholesterischen LC-Phase eine einfache "Feineinstellung" des Farbtons vor der Vernetzung ermöglicht.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente, die erfindungsgemäße Polymerisate enthalten. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente kann beispielsweise erfolgen, indem man die erfindungsgemäßen Copolyisocyanate in einem polymerisierbaren Lösungsmittel auf ein Substrat aufträgt, durch Elektronen-
- 20 strahlen oder in Gegenwart eines Photoinitiators durch Licht polymerisiert, die Schicht vom Substrat ablöst und zu Pigmentpartikeln zerkleinert. Als Substrat dient dabei vorteilhafterweise eine Folie oder die Oberfläche einer Walze. Die Schichtdicke liegt vorteilhafterweise im Bereich von 2 bis 100 μm , besonders
- 25 bevorzugt 5 bis 10 μm . Der Auftrag kann durch verschiedene Techniken, wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Drucken, Rollen oder Gießen, zum Beispiel über einen Gießspalt, erfolgen. Der cholesterische Ordnungszustand stellt sich im allgemeinen spontan ein. Teilweise ist die Einwirkung zusätzlicher Kräfte, etwa durch Ra-
- 30 keln oder das Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder vorteilhaft. Die Zerkleinerung der abgelösten Schicht erfolgt im allgemeinen durch Mahlen in dem Fachmann bekannter Weise bis zu einer Partikelgröße, bei der der mittlere Durchmesser größer als die Schichtdicke ist, so dass plättchenförmige Pigmentpartikel
- 35 entstehen. Diese plättchenförmigen Pigmente legen sich zum Beispiel bei einer Verwendung in Lacken auf die Oberfläche der Substrate, so dass eine Vorzugsrichtung der Orientierung gemäß der ursprünglichen Beschichtungsrichtung ausgebildet wird. Dadurch wird der gewünschte Farbeffekt erzielt.
- 40 Die erfindungsgemäßen Copolyisocyanate sind als Bestandteile von optischen Bauelementen oder als Oberflächenbeschichtungsmaterial verwendbar. Außerdem können Sie als Farbmittel, insbesondere als farbgebender Bestandteil von Lacksystemen zur Beschichtung von
- 45 Oberflächen oder als Bestandteil von Druckfarben verwendet werden.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmassen, insbesondere Lacke, die erfindungsgemäße Copolyisocyanate oder erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich grundsätzlich für die Beschichtung von Gebrauchsgegenständen, bei denen ein besonders eindrucksvoller Farbeffekt gewünscht wird. Besonders wirkungsvoll ist die Beschichtung von Fahrzeugen, wie Automobilen, Motorrädern und Fahrrädern, von Verpackungen und Etiketten sowie von Schmuckgegenständen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

15 Beispiel 1:

Terpolymer aus 2,6-Dimethylheptylisocyanat (DMHIC), 2-Isocyanatoethylmethacrylat (2IEMA) und n-Hexylisocyanat (HIC)

20 a) Herstellung der Monomere

a.1) (R)-(+)-2,6-Dimethylheptylisocyanat (DMHIC)

a.1.1) (R)-(+)-Citronellsäure

25

In 187,2 g (1,045 mol) technisches (85%ig)(R)-Pulegon (bzw. R-(+)-p-menth-4(8)-en-3-on) wurden unter Eiskühlung 44,3 g HCl-Gas (durch Auswiegen der Gewichtszunahme ermittelt) eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Reaktionslösung in 2,0 l 5%ige KOH-Lösung gegossen und bei RT (= Raumtemperatur) 2 h gerührt. Anschließend wurde 5-mal mit je 200 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt enthält Pulegon und Isopulegon, die erneut eingesetzt werden können. Beim Versetzen der wässrigen Phase mit konz. HCl (bis pH=2) schied sich die Citronellsäure als gelbliches Öl ab. Die Säure wurde 5-mal mit je 200 ml Diethylether ausgeschüttelt, die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert (Sdp. 105 - 110 °C bei 0,04 mbar). Es wurden 84,6 g (0,486 mol = 45,5 % d. Th.) und bei erneutem Einsatz der extrahierten Ketone unter analogen Bedingungen weitere 44,4 g (0,255 mol) (R)-(+)-Citronellsäure als klare Flüssigkeit erhalten.

45 Ausbeute: 129,0 g (0,741 mol = 71 % d. Th.)

a.1.2) (R)-(+)-Dihydrocitronellsäure

84,5 g (0,486 mol) (R)-(+)-Citronellsäure wurden in 400 ml Methanol gelöst und mit 4,26 g Palladium/Aktivkohle (10%ig) versetzt. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült und mit einer mit Wasserstoff gefüllten Hydrierblase bestückt. Nach 5 h Rühren bei RT wurde der Katalysator durch Filtration und das Lösungsmittel durch Destillation abgetrennt. Zur Verseifung des entstandenen (R)-(+)-Citronellsäuremethylesters wurde das Rohprodukt mit 260 ml 10%iger NaOH-Lösung für 2 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde der Ansatz mit konz. HCl auf pH 2 eingestellt und 4-mal mit 250 ml Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert (Sdp. 98 °C bei 0,3 mbar).

Ausbeute: 79,1 g (0,451 mol = 93 % d. Th.)

20 a.1.3) (R)-(+)-Dihydrocitronellsäurechlorid

15,0 g (87,07 mmol) (R)-(+)-Dihydrocitronellsäure wurden mit 27,63 g (218 mmol) Oxalylchlorid bei RT unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Einige Tropfen DMF wurden der Reaktion als Katalysator beigegeben. Es wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch (Abnehmen der Bandenintensität bei 1700 cm⁻¹ für die C=O-Valenzschwingung der Säure) verfolgt. Überschüssiges Oxalylchlorid wurde abdestilliert (Sdp.: 62 - 65 °C) und das Produkt im Vakuum fraktioniert (Sdp.: 122 - 125 °C bei 50 mbar).

Ausbeute: 15,1 g (79,1 mmol = 90,9 % d. Th.)

35

a.1.4) (R)-(+)-2,6-Dimethylheptylisocyanat

Zu 15,1 g (79,1 mmol) (R)-(+)-Dihydrocitronellsäurechlorid in 15 ml absolutiertem Toluol wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 11,9 g (103 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75 °C erhitzt, nach 30 min war an der nachlassenden Gasentwicklung zu erkennen, dass die Reaktion beendet war. Zur Vervollständigung wurde noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden im leichten Vakuum die leichtflüchtigen Komponenten

12

ten abgezogen. Das Rohprodukt wurde über CaH_2 getrocknet und vakuumdestilliert (Sdp.: 111 - 114 °C bei 30 mbar).

Ausbeute: 12,2 g (72,1 mmol = 91,2 % d. Th.)

5

a.2) n-Hexylisocyanat (HIC)

63,6 g (0,98 mol) Natriumazid wurden in 195 ml destil-
liertem Wasser gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Zu dieser
Lösung wurde vorsichtig eine Lösung aus 100 g (0,65 mol)
Heptanoylchlorid in 220 ml absolutem Aceton getropft; da-
bei wurde die Temperatur zwischen 5 und 10 °C gehalten
(Eisbad). Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch
2 h bei 9 - 13 °C gerührt. Die Lösung wurde auf ca. 1 °C
abgekühlt und 3-mal mit je 80 ml Heptan extrahiert. Die
organischen Phasen wurden vereinigt und zum Trocknen mit
Phosphorpentoxid 1 Stunde gerührt. Nach dem Abfiltrieren
wurde die Lösung langsam in bei 90 °C rührendes Heptan
getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde zur Vervollstän-
digung der Reaktion noch 2 Stunden unter Rückfluss er-
hitzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis auf 130 ml einge-
engt und über Nacht mit Calciumhydrid getrocknet. Nach
dem Abziehen des restlichen Heptans wurde das Hexyliso-
cyanat im Vakuum destilliert (Sdp. 35 °C bei 2 mbar).

25

Ausbeute: 71,3 g (0,56 mol = 86 % d.Th.).

a.3) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (2IEMA)

kommerziell erhältlich von Polyscience Inc. oder von
Showa Denko

30

b) Herstellung des Katalysators
(Cyclopentadienyl-dimethylamido-titan-dichlorid)35 b.1) Cyclopentadienyl-titan-trichlorid (CpTiCl_3)

In einer trockenen, sauerstofffreien Stickstoff-Atmosphä-
re wurden 21,1 g (85 mmol) Titanocendichlorid (Cp_2TiCl_2)
mit 200 ml trockenem und entgastem Toluol versetzt. Die
Suspension wurde dann unter Rühren auf 0 °C abgekühlt.
Mit Hilfe einer Kanüle wurden unter Argon 27 ml (46,8 g
bzw. 246 mmol) Titan-tetrachlorid (TiCl_4) hinzugefügt. An-
schließend wurde 6 h zum Rückfluss erhitzt, dabei löste
sich das Cp_2TiCl_2 auf und bildete eine tief rote Lösung.
Die abgekühlte, nicht gerührte Lösung bildete beim Stehen
über Nacht orange Kristalle aus. Die überstehende Lösung
wurde mit einer Kanüle entfernt und das Rohprodukt wurde

45

13

im Vakuum von den restlichen flüchtigen Verunreinigungen befreit. Es blieben 32,4 g (69 % d. Th.) Rohprodukt zurück. Vakuumsublimation bei 95 °C und 0,013 mbar ergab 28,8 g CpTiCl_3 (61,4 % d. Th.).

5

- b.2) Cyclopentadienyl-dimethylamido-titan-dichlorid
($\text{CpTiCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

10

6,25 g (28,5 mmol) CpTiCl_3 wurden in 45 ml absolutem und entgastem THF gelöst. Unter Zugabe von 3,34 g (28,5 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ färbte sich die Lösung sofort tief rot. Die Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das THF und die anderen flüchtigen Verunreinigungen wurden im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 6,1 g (93 % d. Th.) Rohprodukt, welches bei 90 °C und 0,01 mbar sublimierte und 5,98 g (92 % d. Th.) orange $\text{CpTiCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Kristalle ergab.

15

- c) Terpolymer aus den Isocyanaten

20

161 mg (= 1,05 mmol) DMHIC,
109 mg (= 0,70 mmol) 2IEMA und
668 mg (= 5,25 mmol) HIC wurden in einer trockenen, sauerstofffreien Stickstoff-Atmosphäre vermischt und gerührt. Mit einer Spritze wurden 263 µl (0,0875 mmol) einer volumetrischen Lösung des Katalysators in Chloroform (0,2 mol/l) eingespritzt. Es kam bereits nach wenigen Stunden zum gelartigen Erstarren der Mischung. Nach 3 Tagen wurde durch Lösen in absolutem Chloroform und Ausfällen in eiskaltem Methanol die Polymerisation abgebrochen. Das ausgefallene Polymer wurde abgesaugt und nach kurzem Trocknen an der Luft erneut aus Chloroform und Methanol umgefällt.

25

30

35 Beispiel 2:

Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymerisats

- a) Herstellung der lyotropen Lösung

40

60,2 mg des Terpolymeren wurden in einem Schraubdeckelglas mit 54 mg Styrol (frisch destilliert) versetzt. Innerhalb von ca. 2 Stunden wurde aus der zähen zweiphasigen Masse eine lyotrope Lösung, die bei Raumtemperatur blaugrün schimmert.

45

- b) Herstellung des cholesterischen Netzwerks

14

Um den unter 2 a) hergestellten, lyotropen, cholesterischen Flüssigkristall zu vernetzen, wurden der lyotropen Lösung ca. 0,2 mg des Radikal-Photoinitiators 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester beigemischt (= 2,0 Gew.-%). Für
5 die Präparation dünner Filme wurde die mit Photoinitiator versetzte Lösung gerakelt. Nach Auftreten der schillernden Selektivreflektion wurde der Film mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm ca. 3 min bestrahlt. Der erhaltene Film zeigte dauerhaft fixierte Selektierreflexion und war dauerhaft hart
10 und klebefrei.

15

411/iT

20

25

30

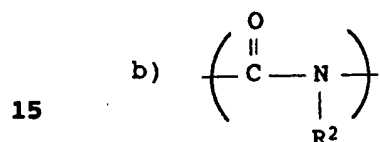
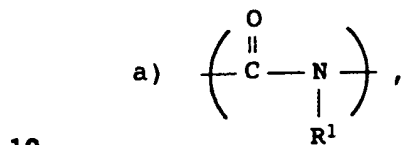
35

40

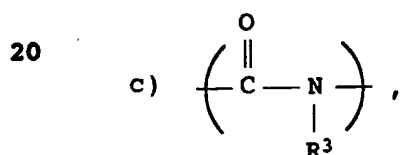
45

Patentansprüche

1. Cholesterische Copolyisocyanate mit sich wiederholenden Einheiten der Formeln:



und gegebenenfalls der Formel



25 worin

R^1 für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

30 R^2 für einen vernetzbaren Rest steht und

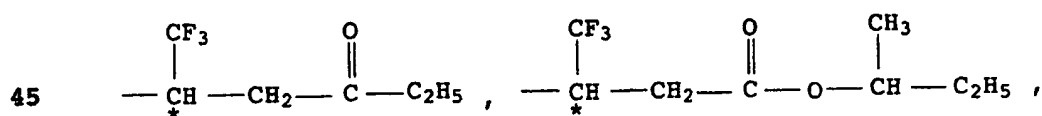
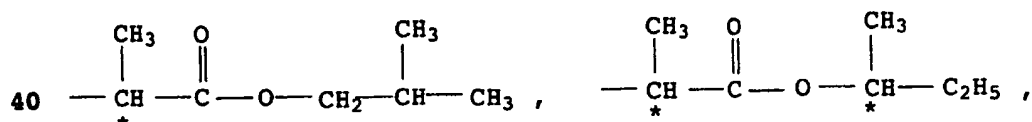
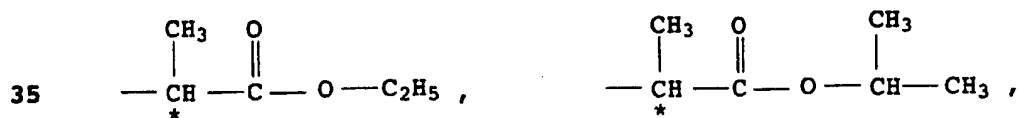
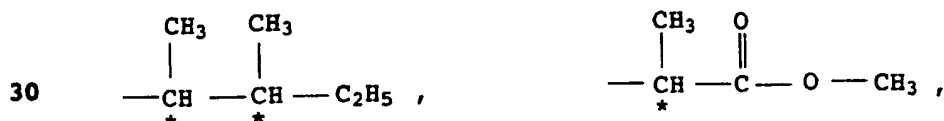
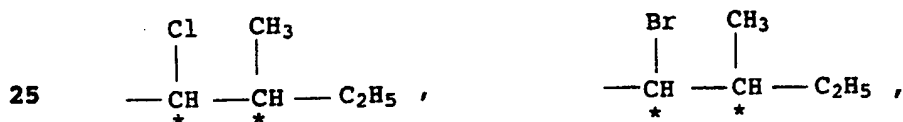
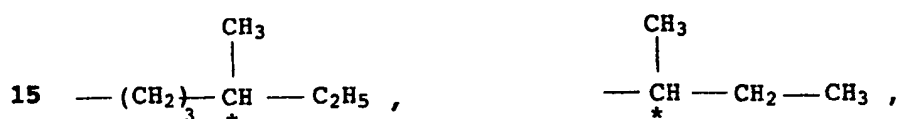
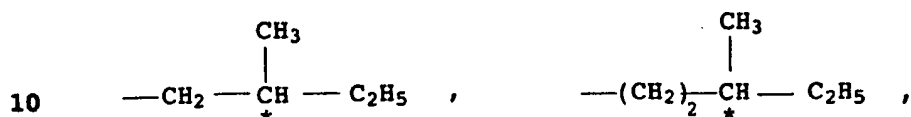
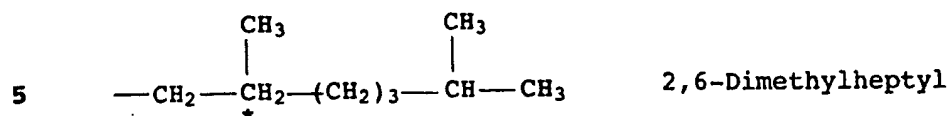
R^3 für einen achiralen Rest steht.

2. Copolyisocyanate nach Anspruch 1, worin R^1 ausgewählt ist unter chiralen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C_3 - C_9 -Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C_1 - C_6 -Fettsäuren mit C_1 - C_6 -Alkanolen oder C_3 - C_9 -Dialkylketonen, wobei R^1 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die gleich oder
40 verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di- C_1 - C_4 -alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C_1 - C_4 -Alkylthiogruppen.

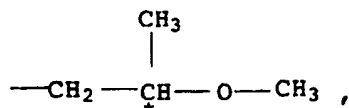
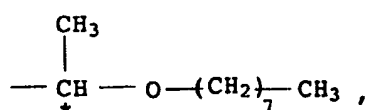
3. Copolyisocyanate nach Anspruch 1 oder 2, worin die Hauptkette des Restes R^1 eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern aufweist.

16

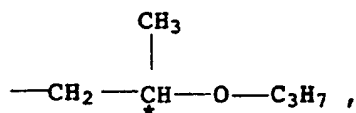
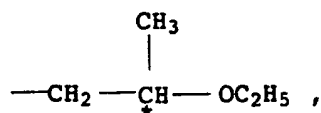
4. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^1 ausgewählt ist unter



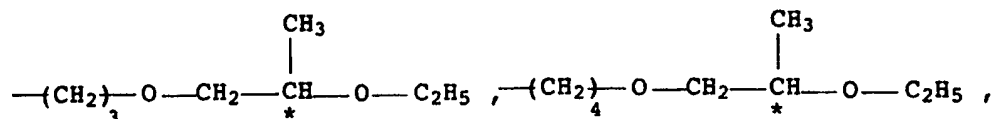
17



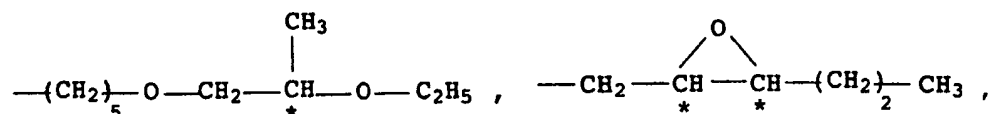
5



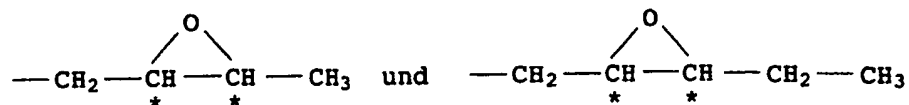
10



15



20



25

5. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R^1 für 2,6-Dimethylheptyl steht.

6. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^2 ausgewählt ist unter C_3 - C_{11} -Alkenylresten, C_4 - C_{11} -Vinyletherresten, ethylenisch ungesättigten C_3 - C_{11} -Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_6 -Alkanolen, wobei die Bindung an das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt.

35

7. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^2 ausgewählt ist unter Resten von Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

40

8. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^3 ausgewählt ist unter verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, C_3 - C_9 -Epoxyalkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylarylresten oder Resten von Estern von

45

18

C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen oder C₃-C₉-Dialkylketonen, wobei R³ 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Dialkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C₁-C₄-Alkylthiogruppen.

5

9. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Hauptkette des Restes R³ eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern aufweist.

10

10. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R³ für n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl steht.

11. Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponenten a), b) und c) im Molmengenverhältnis a:b:c von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, vorzugsweise etwa 15:10:75 vorhanden sind.

20

12. Cholesterisches Polymerisat, dadurch erhältlich, dass man

i) Copolyisocyanate nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem polymerisierbaren Lösungsmittel löst, und

25

ii) Copolyisocyanate und Lösungsmittel miteinander vernetzt.

13. Polymerisat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare Lösungsmittel ausgewählt ist unter Estern α,β -ungesättigter C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren mit C₁-C₁₂-Alkanolen, Vinylethern, Vinylestern, Epoxiden, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, vinylaromatischen Verbindungen sowie Verbindungen, die zwei oder mehrere vernetzbare Gruppen enthalten.

35

14. Polymerisat nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymerisierbares Lösungsmittel Styrol einsetzt.

15. Pigmente, enthaltend Polymerisate nach einem der Ansprüche 12 bis 14.

40

16. Verwendung der Copolyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Bestandteil von optischen Bauelementen oder als Oberflächenbeschichtungsmaterial.

45

19

17. Verwendung der Copolyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Farbmittel, insbesondere als farbgebenden Bestandteil von Lacksystemen zur Beschichtung von Oberflächen oder als Bestandteil von Druckfarben.

5

18. Beschichtungsmassen, insbesondere Lacke, enthaltend Copolyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder Pigmente nach Anspruch 15.

- 10 19. Verfahren zur Herstellung von Copolyisocyanaten nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) zugrundeliegenden Monomere in Gegenwart eines Katalysators der Formel
15 $\text{CpTiCl}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CpTiCl}_2\text{CH}_3$ oder insbesondere $\text{CpTiCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, polymerisiert, wobei Cp für η^5 -Cyclopentadienyl steht.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. National Application No.

PCT/EP 98/01939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K19/00 C08G18/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | US 4 232 951 A (S.M.ARONI) 11 November 1980 see column 2, line 46 - column 3, line 62 see column 5, line 33 - column 6, line 57 see column 7, line 52 - column 8, line 60 see column 9, line 26 - line 37 --- | 1-3,6 |
| Y | S.M.AHARONI: "Rigid Backbone Polymers.2.Polyisocyanates and their liquid crystal behaviour" MACROMOLECULES, vol. 12, no. 1, January 1979, pages 94-103, XP002075874 see the whole document --- -/- | 1-3,6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1998

Date of mailing of the international search report

10/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01939

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y | <p>WENYAN ZHAO ET AL: "MAIN-CHAIN LYOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE ELASTOMERS. 1. SYNTHESIS OF CROSS-LINKED POLYISOCYANATE GELS ACQUIRING LIQUID-CRYSTALLINE BEHAVIOR IN THE SWOLLEN STATE" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 8, 8 April 1996, pages 2796-2804, XP000559657 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p> | 1-3,6 |
| Y | <p>PATTEN T E ET AL: "ORGANOTITANIUM(IV) COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF ISOCYANATES: THE POLYMERIZATION OF ISOCYANATES WITH FUNCTIONALIZED SIDE CHAINS" MACROMOLECULES, vol. 26, no. 3, 1 February 1993, pages 436-439, XP000335371 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p> | 1,19 |
| Y | <p>PATTEN T E ET AL: "ORGANOTITANIUM(IV)-CATALYZED CYCLOPOLYMERIZATIONS OF 1,2-DIISOCYANATES AND CYCLOCOPOLYMERIZATIONS OF MONOISOCYANATES WITH 1,2-DIISOCYANATES" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 18, 26 August 1996, pages 5882-5892, XP000625620 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1,19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01939

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4232951 A | 11-11-1980 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In .ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01939

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K19/00 C08G18/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y | US 4 232 951 A (S.M.ARONI) 11. November 1980 siehe Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 62 siehe Spalte 5, Zeile 33 - Spalte 6, Zeile 57 siehe Spalte 7, Zeile 52 - Spalte 8, Zeile 60 siehe Spalte 9, Zeile 26 - Zeile 37 --- | 1-3,6 |
| Y | S.M.AHARONI: "Rigid Backbone Polymers.2.Polyisocyanates and their liquid crystal behaviour" MACROMOLECULES, Bd. 12, Nr. 1, Januar 1979, Seiten 94-103, XP002075874 siehe das ganze Dokument --- | 1-3,6 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y | <p>WENYAN ZHAO ET AL: "MAIN-CHAIN LYOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE ELASTOMERS. 1. SYNTHESIS OF CROSS-LINKED POLYISOCYANATE GELS ACQUIRING LIQUID-CRYSTALLINE BEHAVIOR IN THE SWOLLEN STATE" MACROMOLECULES, Bd. 29, Nr. 8, 8. April 1996, Seiten 2796-2804, XP000559657 siehe das ganze Dokument ----</p> | 1-3,6 |
| Y | <p>PATTEN T E ET AL: "ORGANOTITANIUM(IV) COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF ISOCYANATES: THE POLYMERIZATION OF ISOCYANATES WITH FUNCTIONALIZED SIDE CHAINS" MACROMOLECULES, Bd. 26, Nr. 3, 1. Februar 1993, Seiten 436-439, XP000335371 siehe das ganze Dokument ----</p> | 1,19 |
| Y | <p>PATTEN T E ET AL: "ORGANOTITANIUM(IV)-CATALYZED CYCLOPOLYMERIZATIONS OF 1,2-DIISOCYANATES AND CYCLOCOPOLYMERIZATIONS OF MONOISOCYANATES WITH 1,2-DIISOCYANATES" MACROMOLECULES, Bd. 29, Nr. 18, 26. August 1996, Seiten 5882-5892, XP000625620 siehe das ganze Dokument -----</p> | 1,19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01939

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4232951 A | 11-11-1980 | KEINE | |